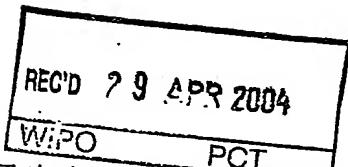


13. 4. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月14日

出願番号
Application Number: 特願2003-109146

[ST. 10/C]: [JP2003-109146]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

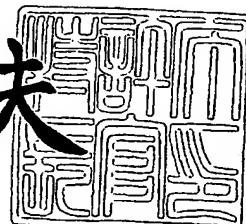
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3014540

【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4560
【提出日】 平成15年 4月14日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 H01G 9/052
H01G 9/15
H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 内藤 一美

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼結体電極及びその焼結体電極を用いた固体電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら 2 種以上の混合物から選ばれる少なくとも 1 種を含むコンデンサ用焼結体電極であって、アルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が 11 % 以下であることを特徴とするコンデンサ用焼結体電極。

【請求項 2】 土酸金属がタンタルである請求項 1 に記載のコンデンサ用焼結体電極。

【請求項 3】 土酸金属がニオブである請求項 1 に記載のコンデンサ用焼結体電極。

【請求項 4】 土酸金属の導電性酸化物が酸化ニオブである請求項 1 に記載のコンデンサ用焼結体電極。

【請求項 5】 比表面積が $1 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の焼結体電極。

【請求項 6】 化成電圧と静電容量の積の値 (CV 値) が 5 万 \sim 34 万 $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の焼結体電極。

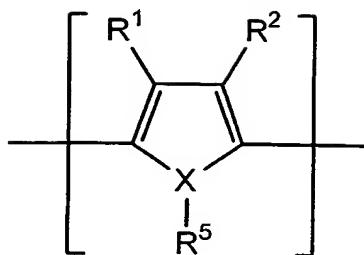
【請求項 7】 体積が $4 \sim 550 \text{ mm}^3$ である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の焼結体電極。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の焼結体電極を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成される固体電解コンデンサ素子。

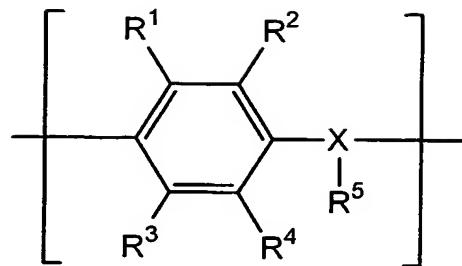
【請求項 9】 他方の電極が、有機半導体及び無機半導体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項 10】 有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、及び下記一般式 (1) または (2)

【化1】



(1)



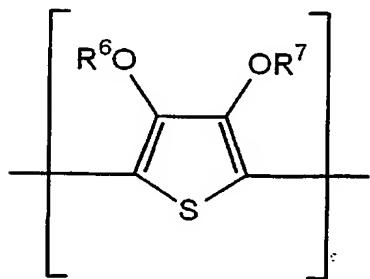
(2)

(式(1)及び(2)において、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも1種である請求項9に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項11】 一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換

されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である請求項10に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項12】 導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体から選択される請求項11に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項13】 導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である請求項11に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項14】 無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タンゲステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項9に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項15】 半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である請求項9に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項16】 請求項8乃至15のいずれかに記載の固体電解コンデンサ素子を1個以上用いた固体電解コンデンサ。

【請求項17】 請求項16に記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

【請求項18】 請求項16に記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【請求項19】 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種を成形した後に焼結する工程、及び得られた焼結体をエッチングする工程を含むことを特徴とする、アルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空中で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が11%以下の焼結体電極の製造方法。

【請求項20】 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種からなる粉体

を部分塗化する工程、これに樹脂バインダーを加えて成形した後に焼結する工程、及び得られた焼結体をエッティングする工程を含むことを特徴とする、アルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が11%以下の焼結体電極の製造方法。

【請求項21】 請求項1乃至7のいずれかに記載の焼結体電極を化成しその表面に誘電体層を形成する工程、前記誘電体層の上に他方の電極を形成する工程を含むことを特徴とする固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、容量出現率が良好な固体電解コンデンサ用の焼結体及びその焼結体を使用した固体電解コンデンサに関する。さらに詳しく言えば、金属成分としてタンタルやニオブなどの土酸金属を用い、擬似閉気孔率を11%以下に調整した固体電解コンデンサ用の焼結体電極、及びその焼結体電極を使用した容量出現率が良好な固体電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

焼結体を一方の電極とし、焼結体の表面に形成された誘電体酸化皮膜層上に他方の電極（対電極）となる半導体層、さらに該半導体層上に導電体層が形成された固体電解コンデンサが知られている。これらの固体電解コンデンサは、できるかぎり小型で高容量なものが切望されている。前記焼結体は、介作用金属粉体を適当な形状に成形した後、焼結して製造されるが、焼結体内には気孔が存在し、気孔以外のところは、粉体粒子の一部が溶融して粒子がお互いに結合してつながった複雑な形状を有している。

【0003】

固体電解コンデンサの出現容量は、このような内部形状を有する焼結体の表面に形成された前記誘電体酸化皮膜層に沿って、他方の電極が、くまなく覆いつくされた場合に100%の容量が出現するものと期待される。他方の電極が、液体

の電解液とした時の容量出現率を100%とし、それに対して、他方の電極が、固体の半導体とした時の容量出現率をできるかぎり100%に近づけることが望まれていた。

【0004】

しかしながら、他方の電極（対電極）が半導体層の場合、容量出現率を100%に近づけることは困難であった。とりわけ、固体電解コンデンサ中の焼結体の体積が大きく、しかもCV値（焼結体に誘電体酸化皮膜を形成するときの化成電圧と、他方の電極を電解液として測定された容量の積）が大きい焼結体を使用した場合、特に困難であった。

【0005】

一方、特開昭55-128816号公報（特許文献1）には、焼結体電極の2 μ m以上の空孔の占める比率を0.68以上に調整することにより、タンタル固体電解コンデンサ素子の密度を低減して静電容量を高めることが記載されている。しかし、焼結体電極の閉気孔についての記載はない。また、金属成分としてタンタルやニオブなどの土酸金属を用いた焼結体電極において、その擬似閉気孔率を11%以下に調整することを開示した先行技術文献もない。

【0006】

【特許文献1】

特開昭55-128816号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は固体電解コンデンサ中の焼結体の体積が大きく、しかもCV値が大きい焼結体を使用した場合でも容量出現率が良好な固体電解コンデンサを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、金属成分としてタンタルやニオブなどの土酸金属を用いた焼結体において、アルキメデス法により求められる焼結体体積の常圧下で測定される体積値と真空中で測定される体積

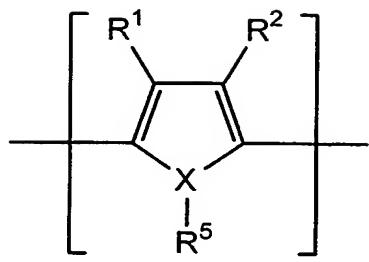
値との差を常圧下で測定される体積値で除した値（擬似閉気孔率）を11%以下に調整した焼結体を一方の電極とした固体電解コンデンサを作製すると、容量出現率が良好となることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の焼結体電極及びこの焼結体電極を用いた固体電解コンデンサに関する。

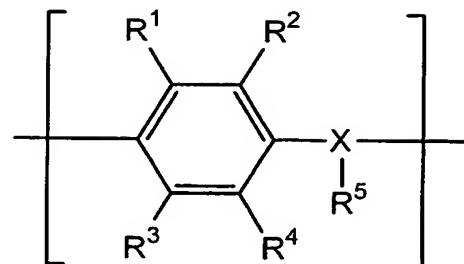
【0009】

1. 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種を含むコンデンサ用焼結体電極であって、アルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が11%以下であることを特徴とするコンデンサ用焼結体電極。
2. 土酸金属がタンタルである前記1に記載のコンデンサ用焼結体電極。
3. 土酸金属がニオブである前記1に記載のコンデンサ用焼結体電極。
4. 土酸金属の導電性酸化物が酸化ニオブである前記1に記載のコンデンサ用焼結体電極。
5. 比表面積が $1 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ である前記1乃至4のいずれかに記載の焼結体電極。
6. 化成電圧と静電容量の積の値（CV値）が5万~34万 $\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ である前記1乃至5のいずれかに記載の焼結体電極。
7. 体積が $4 \sim 550 \text{ mm}^3$ である前記1乃至6のいずれかに記載の焼結体電極。
8. 前記1乃至7のいずれかに記載の焼結体電極を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた他方の電極とから構成される固体電解コンデンサ素子。
9. 他方の電極が、有機半導体及び無機半導体から選ばれる少なくとも1種である前記8に記載の固体電解コンデンサ素子。
10. 有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、及び下記一般式（1）または（2）

【化3】



(1)



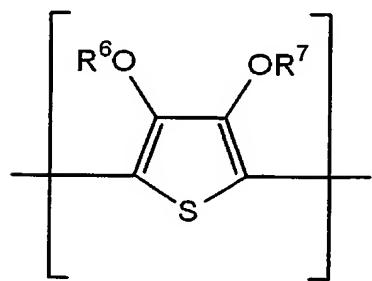
(2)

(式(1)及び(2)において、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも1種である前記9に記載の固体電解コンデンサ素子。

11. 一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式(3)

【化4】



(3)

(式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換

されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である前記10に記載の固体電解コンデンサ素子。

12. 導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体から選択される前記11に記載の固体電解コンデンサ素子。

13. 導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)である前記11に記載の固体電解コンデンサ素子。

14. 無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タンクスチタン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンから選ばれる少なくとも1種の化合物である前記9に記載の固体電解コンデンサ素子。

15. 半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である前記9に記載の固体電解コンデンサ素子。

16. 前記8乃至15のいずれかに記載の固体電解コンデンサ素子を1個以上用いた固体電解コンデンサ。

17. 前記16に記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

18. 前記16に記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

19. 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種を成形した後に焼結する工程、及び得られた焼結体をエッティングする工程を含むことを特徴とする、アルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が11%以下の焼結体電極の製造方法。

20. 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種からなる粉体を部分窒化する工程、これに樹脂バインダーを加えて成形した後に焼結する工程、及び得られた焼結体をエッティングする工程を含むことを特徴とする、アルキメデス法により求

められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値が11%以下の焼結体電極の製造方法。

21. 前記1乃至7のいずれかに記載の焼結体電極を化成しその表面に誘電体層を形成する工程、前記誘電体層の上に他方の電極を形成する工程を含むことを特徴とする固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の焼結体電極は、土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも一種を含む。なお、主成分とは、50質量%以上含まれる成分をいう。

焼結体電極は、通常、これらの金属、合金、酸化物、または混合物の粉体（原料粉体）をバインダーと共に適当な形状に成形し、バインダーを除去した後に焼結することにより製造することができる。

【0011】

焼結体電極の製造方法はとくに限定されるものではないが、一例について説明する。

先ず、原料粉体を所定の形状に加圧成形して成形体を得る。この成形体を10⁻⁴～10⁻¹Paで、数分～数時間、500～2000℃で加熱して、焼結体を得る。成形時に、タンタル、ニオブ、アルミ等の弁作用金属を主成分とする金属線の一部を成形体に埋設しておき、成形体と同時に焼結することにより、焼結体から突出した部分の金属線を焼結体電極の陽極引出し線として設計することができる。また、焼結後に前記金属線を溶接等により接続させて陽極引出し線とともに可能である。このような金属線の線径は、通常1mm以下である。

また、金属線の代わりに、タンタル、ニオブなどの弁作用金属箔に前記粉体を付着させておき、焼結することにより、弁作用金属箔の一部を陽極部とした焼結体電極としても良い。

【0012】

本発明において、土酸金属とは周期律表第5族の元素、具体的にはバナジウム、タンタル及びニオブを意味する。土酸金属としては、タンタル及びニオブが好

ましい。土酸金属を主成分とする合金は、タンタル及び／またはニオブを主成分とし周期律表の2族乃至16族からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を合金成分として含有するものを挙げることができる。土酸金属の導電性酸化物としては、酸化タンタル、酸化ニオブが挙げられる。代表的なものとして一酸化ニオブがある。これらは、単独で使用するほか、2種以上を混合して用いることができる。また、土酸金属、合金、土酸金属の導電性酸化物の一部を、炭化、焼化、ホウ素化、窒化、硫化から選ばれる少なくとも1種の処理を行った後に使用しても良い。

【0013】

本発明の焼結体電極は、下記に定義される擬似閉気孔率が11%以下、好ましくは7%以下のものである。擬似閉気孔率をこの範囲に調整することにより、対電極を半導体層として作製したコンデンサ素子の容量出現率が上昇する。

本発明において、擬似閉気孔率とはアルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空中で測定される体積値（擬似閉気孔体積）との差を常圧下で測定される体積値で除した値をいう。

【0014】

具体的には、擬似閉気孔率は、リード線（後述する）を根元から切断した電極用焼結体を空中及び純水中で重量測定し、その差（浮力）と純水の密度により、焼結体により押しのけられた純水の体積を求め、これを常圧下及び真空中（常温で水が沸騰しない程度の圧力下）で求め、これらの値から下記式に基づいて算出することができる。

【0015】

【数1】

$$\text{擬似閉気孔率 (\%)} = \frac{1}{\text{体積}} \times 100$$

$$= \frac{(\text{常圧下での体積} - \text{真空中での体積})}{(\text{常圧下での体積})} \times 100$$

【0016】

焼結体電極の擬似閉気孔率は、例えば、粉体の成形時に使用するバインダー量、焼結条件（温度・時間）、焼結体密度等を適宜選択することにより、及び焼結体表面を化学的及び／または電気的にエッチング処理することにより望ましい値

に調整することができる。エッティング処理する前に焼結体を脱脂処理あるいは超音波処理しても良い。

【0017】

化学的エッティングは、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、フッ酸等の酸、またはアルカリと過酸化水素などに所定時間浸漬する等の方法により行なうことができる。電気化学的エッティングは、電解液中で前記焼結体に直流または／及び交流を印加することにより行なうことができる。

【0018】

擬似閉気孔率は、通常、バインダー量を増加させると増大し、使用する原料粉体のCV値が高いと増加する傾向にあり、焼結温度を上げると増加し、密度が高いと増加する傾向にある。また、エッティングを施すことにより擬似閉気孔率は低下する。上記の因子を適宜調整して焼結体を製造することにより、所望の特性を有し、かつ擬似閉気孔率が11%以下の焼結体を作製することができる。

【0019】

バインダーとしては、例えばアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、樟腦、沃化物などが使用できる。バインダーの使用量は、土酸金属、合金及び／または導電性酸化物100質量部に対して、通常0.1～20質量部である。

【0020】

また、本発明の焼結体電極は、全気孔率が40～70体積%であることが好ましい。

【0021】

本発明の焼結体電極には、エッティング前の焼結体の比表面積が、1～16m²/gのものを使用するのが好ましい。エッティング前後で比表面積は1割程度増加することもあるが、通常は殆ど変わらない。

【0022】

本発明の焼結体を0.1%磷酸水溶液中80℃、所定電圧で300分間化成した場合、CV値は5万～34万μF・V/g（硫酸30%水溶液中室温で120Hz 1.5Vバイアス30秒値）を示す。CV値が5万μF・V/g未満だと容量の大きなコンデンサとすることができます、また34万μF・V/gを超えると

擬似閉気孔率を調整してもコンデンサの容量再現率が低下する。

【0023】

また、従来のコンデンサでは、焼結体電極が 4 mm^3 を超える当たりから容量再現率が低下するが、本発明では大きな体積を有する焼結体電極でも、それから製造されるコンデンサは良好な容量再現率を示す利点がある。本発明の焼結体電極の大きさは特に制限はなく、例えば $4\sim550\text{ mm}^3$ とすることができます。本発明では、焼結体電極の体積を大きくできるため、その電極から製造されるコンデンサは電気二重層コンデンサ並みの超高容量のものとすることができます。

【0024】

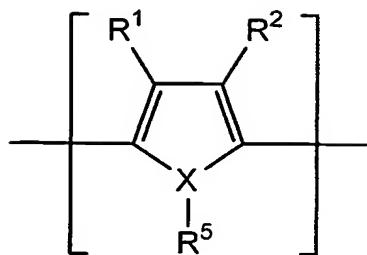
本発明の焼結体電極を一方の電極とし、他方の電極の間に介在した誘電体酸化皮膜層とから固体電解コンデンサを製造することができる。固体電解コンデンサの誘電体酸化皮膜層としては、例えば、五酸化ニオブ及び五酸化二タンタルを主成分とする誘電体酸化皮膜層があげられる。例えば、五酸化ニオブを主成分とする誘電体酸化皮膜層は、一方の電極であるニオブ焼結体電極を電解液中で化成することによって得られる。ニオブ焼結体電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、例えば、0.1%酢酸水溶液または0.1%磷酸水溶液を用いて行う。

【0025】

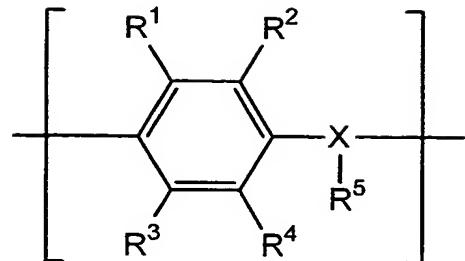
一方、本発明の誘電体酸化皮膜層上に形成される半導体層の代表例として、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の化合物があげられる。有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした電導性高分子を主成分とした有機半導体があげられる。

【0026】

【化5】



(1)



(2)

【0027】

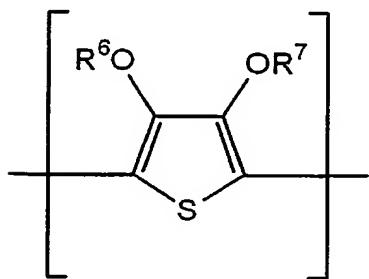
式(1)及び(2)において、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³は、互いに結合して環状になっていてもよい。

【0028】

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む電導性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む電導性高分子が挙げられる。

【0029】

【化6】



(3)

【0030】

式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意

の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0031】

このような化学構造を含む電導性高分子は、荷電されており、ドーパントがドープされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

【0032】

式(1)乃至(3)で表される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0033】

無機半導体の具体例として、二酸化モリブデン、二酸化タンクステン、二酸化鉛、二酸化マンガン等から選ばれた少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0034】

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサの等価直列抵抗(ESR)値が小さくなり好ましい。

【0035】

本発明では、前述した方法等で形成された半導体層の上に導電体層が設けられる。導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの付着等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。

【0036】

メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキ等があげられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等があげられる。

【0037】

具体的には、例えば半導体層が形成された焼結体の上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し導電体層を形成する。

【0038】

このようにして焼結体に導電体層まで積層して陰極部を形成した固体電解コンデンサ素子が作製される。

【0039】

以上のような構成の本発明の固体電解コンデンサ素子の1つまたは複数個を、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムにより外装することにより各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

【0040】

樹脂モールドの場合について具体的に説明すると、図1に示すように、本発明の固体電解コンデンサは、前記固体電解コンデンサ素子(2)の陰極部(3)の一部を、別途用意した一対の対向して配置された先端部(1a及び1b)を有するリードフレーム(1)の一方の先端部(1a)に載置し、さらに焼結体の陽極引出し部または陽極部(4a)を前記リードフレームの他方の先端部(1b)に載置し、例えば前者は、導電ペーストの固化で、後者は、スポット溶接で各々電気的・機械的に接合した後、前記リードフレームの先端部の一部を残して樹脂封口して外装部(5)を形成した後、樹脂封口外の所定部署でリードフレームを切断折り曲げ加工して作製される。前記リードフレームは、前述したように切断加工されて最終的には固体電解コンデンサの外部端子となるが、形状は、箔または平板状であり、材質は鉄、銅、アルミまたはこれら金属を主成分とする合金がもっぱら使用される。リードフレームの一部または全部に半田、錫、チタン等のメッキが施されていても良い。リードフレームとメッキとの間に、ニッケル等の下

地メッキがあっても良い。該リードフレームには、一对の対向して配置された先端部が存在し、先端部間に隙間があることで、各固体電解コンデンサ素子の陽極部と陰極部とが絶縁される。

【0041】

本発明の固体電解コンデンサの封口に使用される樹脂の種類としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等固体電解コンデンサの封止に使用される公知の樹脂が採用できる。また、樹脂封口するための製造機としてトランスファーマシンが好ましく使用できる。

【0042】

また本発明の固体電解コンデンサは、例えば、電圧安定化回路や、ノイズ除去回路等の高容量のコンデンサを用いる回路に好ましく用いることができ、これらの回路は、パソコン、サーバー、カメラ、ゲーム機、DVD、AV機器、携帯電話等の各種デジタル機器や、各種電源等の電子機器に利用可能である。本発明で製造された固体電解コンデンサは、体積が一定の割には容量が大きいことから、これらを用いることにより、小型で電圧変動の小さい電子回路及び電子機器を得ることができる。

【0043】

【実施例】

以下、本発明の具体例についてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の例により限定されるものではない。

なお、下記の例において各種物性値は以下により求めた。

【0044】

(1) 擬似閉気孔率

突出するリード線を根元から切断した焼結体電極を、空中及び純水中に吊り下げ、それぞれの状態で焼結体の重量を測定し、その差（浮力）及び純水の密度により、焼結体により押しのけられた純水の体積を求めた。この体積を、常圧下（約0.1 MPa）及び真空下（常温で水が沸騰しない程度の約0.03 MPaの圧力）で測定し、これらの値から下記式に基づいて擬似閉気孔率を算出した。

【数2】

擬似閉気孔率 (%) = { (常圧下での体積 - 真空下での体積) / (常圧下での体積) } × 100

【0045】

(2) 全気孔率

突出するリード線を根元から切断した焼結体電極の外形寸法により求めた体積と、その質量とから嵩密度を算出し、以下の式に従って計算した。真密度は、タンタルは 16.69 g/cm³、ニオブは 8.57 g/cm³とした (The Merck Index 11th Edition)。

【数3】

全気孔率 (%) = { 1 - (嵩密度 / 真密度) } × 100

【0046】

(3) 比表面積

BET法 (島津製作所Flousorbにより窒素吸着法で測定した。)

【0047】

(4) 容量出現率

作製した固体電解コンデンサの容量 (焼結体電極に誘電体酸化皮膜層、半導体層が順次形成されている) を、誘電体酸化皮膜層のみを有する焼結体電極を 30 % 硫酸中に浸漬して測定した容量で除した値を容量出現率とした。

なお、焼結体と固体電解コンデンサの諸測定値は、作製したものの中から無作為に各 30 個を選び測定した値の平均値である。

【0048】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 :

[焼結体の作製]

CV 15 万 μ F · V/g のタンタル粉を窒素雰囲気中に放置することによって窒化量 12000 質量 ppm の一部窒化したタンタル粉とした。このタンタル粉 38 ± 3 mg 及び表 1 に記載の量のアクリルバインダー (ポリヘキシルメタクリレート、アルドリッヂ社製) をトルエンに溶解した 10 質量% 溶液とタンタルリード線 (0.24 mm ϕ) とを使用して、大きさ 4.0 × 1.0 × 1.8 mm の成形体を作製した。リード線は、その一部が成形体の長手方向と平行に埋設され、残

りが成形体から突き出ており、突き出たリード線部が素子陽極部となる。得られた成形体を、表1に記載の条件にて10⁻³～10⁻⁴Pa下で焼結して焼結体を得た。得られた各焼結体の嵩密度をも表1に示す。

次に各焼結体を10質量%フッ酸に15分間放置した後、5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液中に陽極引出し線の一部を除いて浸漬し、対極をカーボン電極として0.5mA/個の電流密度でエッティング処理を行った。得られた各焼結体のCV、比表面積、擬似閉気孔率及び全気孔率を測定した。結果を表2に示す。

【0049】

[固体電解コンデンサ素子の作製]

各種焼結体を0.1%磷酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、陰極のタンタル板電極との間に9Vを印加し、80℃で10時間化成してTa₂O₅からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体のリード線を除いて、20%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1混合液に浸漬し40℃で1時間放置した後引き上げ水洗後乾燥することを45回繰り返して、誘電体酸化皮膜層上に二酸化鉛と酢酸鉛との混合物（二酸化鉛が97%）からなる半導体層を形成した。さらにこの半導体層上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し陰極部を形成し、固体電解コンデンサ素子を作製した。

【0050】

[チップ状固体電解コンデンサの作製]

リードフレームとして、表面に錫メッキを有する厚さ100μmの銅合金からなり、幅3.4mmの一対の先端部が存在し、陰極部が載置される先端部に0.5mmの段差があり、載置部の長さが4.3mmであるものを別途用意した（図1参照）。このリードフレームの段差が存在する先端部に、固体電解コンデンサ素子の陰極側を載置して銀ペーストの固化により接続し、他方の先端部には素子陽極のリード線をスポット溶接で電気的・機械的に接続した。

次いでリードフレームの両先端部の一部と固体電解コンデンサ素子をエポキシ樹脂でトランスファー成形して封口し、大きさ7.3×4.3×1.8mmのチップ状固体電解コンデンサを得た。封口後封口外の両凸部の封口端面から各々2.

9mmのところを切断して残りのフレームを除去した後、チップ状固体電解コンデンサに接続された外側に残った先端部をコンデンサの外周に沿って折り曲げ加工し、外部端子とした。

このチップ状固体電解コンデンサの容量を測定し、それから得られた容量出現率を表2に示す。

【0051】

【表1】

	タンタル粉に対する バインダー量 質量%	焼結温度・時間		焼結体嵩密度 g/cm ³
		°C	分	
実施例1	7	1290	30	6.0
2	7	1300	30	6.1
3	9	1290	20	5.9
4	9	1300	20	6.2
5	10	1320	20	6.1
6	10	1330	20	6.3
比較例1	7	1310	30	6.2
2	6	1320	30	6.3
3	5	1330	30	6.4

【0052】

【表2】

	焼結体CV μF·V/g	比表面積 m ² /g	擬似閉気孔率 %	全気孔率 %	容量出現率 %
実施例1	147000	3.2	8	63.8	92
2	142000	3.1	9	63.2	91
3	149000	3.6	7	64.4	95
4	140000	3.0	9	62.6	92
5	143000	3.2	8	63.3	91
6	138000	2.8	11	62.0	90
比較例1	141000	3.2	12	62.6	82
2	139000	2.8	12	62.0	81
3	135000	2.6	14	61.4	79

【0053】

表2から、焼結体金属としてタンタルを用いた場合、焼結体の擬似閉気孔率が

11%以下であると、これを用いたコンデンサの容量出現率が大きくなっていることがわかる。

また、焼結体の擬似閉気孔率は、バインダー量、焼結温度、焼結体密度を適宜選択することにより、調整可能であることがわかる。

【0054】

実施例7～12、比較例4～6：

〔焼結体の作製〕

表3に示す各種CV値を有するニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することによって窒化量12000質量ppmの一部窒化したニオブ粉とした。このニオブ粉81±4mg及び表3に記載の量のアクリルバインダー（ポリヘキシルメタクリレート、アルドリッヂ社製）をトルエンに溶解した10質量%溶液とニオブリード線（0.29mmφ）とを使用して、大きさ4.0×3.2×1.7mmの成形体を作製した。リード線は、その一部が成形体の長手方向と平行に埋設され、残りが成形体から突き出ており、突き出たリード線部が素子陽極部となる。得られた成形体を、表3に記載の条件にて10⁻³～10⁻⁴Pa下焼結して焼結体を得た。得られた各焼結体の嵩密度を表3に併せて示す。

次に各焼結体を10質量%フッ酸に15分間放置した後、5質量%水酸化カリウム水溶液中に陽極引出し線の一部を除いて浸漬し、対極をカーボン電極として0.5mA/個の電流密度でエッティング処理を行った。得られた各焼結体のCV、比表面積、擬似閉気孔率及び全気孔率を測定した。その結果を表4に示す。

【0055】

〔固体電解コンデンサ素子の作製〕

次いで、該各種焼結体を0.1%磷酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、陰極のタンタル板電極との間に20Vを印加し、80℃で10時間化成してNb₂O₅からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体の誘電体酸化皮膜層上にポリエチレンジオキシチオフェン（焼結体をエチレンジオキシチオフェンとアンソラキノンスルフォン酸水溶液<各微量溶解>に浸漬し、210時間電解重合して形成）からなる半導体層を形成した。さらに半導体層上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し陰極部を形成し、固体電解コンデンサ素子を作製し

た。

【0056】

[チップ状固体電解コンデンサの作製]

リードフレームとして、表面に錫メッキを有する厚さ $100\mu\text{m}$ の銅合金からなり、幅 3.4mm の一対の先端部が存在し、陰極部が載置される先端部に 0.9mm の段差があり、載置部の長さが 4.3mm であるものを別途用意した（図1参照）。このリードフレームの段差が存在する先端部に、固体電解コンデンサ素子の陰極側を載置して銀ペーストの固化により接続し、他方の先端部には素子陽極のリード線をスポット溶接で電気的・機械的に接続した。

次いで、リードフレームの両先端部の一部と固体電解コンデンサ素子をエポキシ樹脂でトランスファー成形して封口し、大きさ $7.3 \times 4.3 \times 2.8\text{mm}$ のチップ状固体電解コンデンサを得た。封口後封口外の両凸部の封口端面から各々 3.4mm のところを切断して残りのフレームを除去した後、チップ状固体電解コンデンサに接続された外側に残った先端部をコンデンサの外周に沿って折り曲げ加工し、外部端子とした。

このチップ状固体電解コンデンサの容量を測定し、それから得られた容量出現率を表4に示す。

【0057】

【表3】

	粉体CV $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$	ニオブ粉に対する バインダー量 質量%	焼結温度・時間 °C 分	焼結体嵩密度 g/cm^3
実施例7	110000	7	1280 30	3.5
8	110000	7	1300 30	3.7
9	200000	9	1240 30	3.4
10	200000	9	1260 20	3.6
11	320000	10	1200 20	3.4
12	320000	10	1230 20	3.7
比較例4	110000	6	1310 30	3.8
5	200000	7	1300 30	3.8
6	320000	8	1270 30	3.9

【0058】

【表4】

	焼結体CV $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$	比表面積 m^2/g	擬似閉気孔率 %	全気孔率 %	容量出現率 %
実施例7	98000	2.0	6	59.3	95
8	96000	1.9	7	57.0	95
9	193000	4.7	9	60.4	91
10	190000	4.4	10	58.1	90
11	295000	6.2	10	60.4	91
12	292000	6.0	11	57.0	90
比較例4	97000	2.0	12	55.8	81
5	186000	4.4	13	55.8	78
6	290000	6.0	16	54.7	71

【0059】

表4から、焼結体金属としてニオブを用いた場合、タンタルを用いた場合（表2）と同様に、焼結体の擬似閉気孔率が11%以下であると、これを用いたコンデンサの容量出現率が大きくなることがわかる。また、焼結体のCV値が大きくなればコンデンサの容量出現率が著しく低下するが（比較例4～6）、焼結体の擬似閉気孔率を11%以下とすることによりコンデンサの容量出現率の低下を抑制することができる。

焼結体の擬似閉気孔率は、CV値を適宜選択することによっても、調整可能であることがわかる。

【0060】

比較例7：

実施例10において、焼結体のフッ酸処理と、電気的エッティング処理をしなかった以外は、実施例10と同様にして固体電解コンデンサを作製した。作製した焼結体の擬似閉気孔率、全気孔率、及び固体電解コンデンサの容量出現率を、実施例10の値と共に表5に示す。

表5から明らかなように、エッティングの有無によりにより擬似閉気孔率が変化し、擬似閉気孔率が11%を超えると容量出現率が低下する。

【0061】

【表5】

	エッチングの 有無	擬似閉気孔率 %	全気孔率 %	容量出現率 %
比較例7	無	14	55.8	75
実施例10(参考)	有	10	58.1	90

【0062】

参考例1：

比較例7で、成形体の大きさを $4.0 \times 3.2 \times 1.7 \text{ mm}$ (リード線 $0.29 \text{ mm} \phi$) に代えて $1.0 \times 1.0 \times 0.7 \text{ mm}$ (リード線 $0.20 \text{ mm} \phi$) とし、作製した固体電解コンデンサの大きさを $7.3 \times 4.3 \times 2.8 \text{ mm}$ (リードフレームの寸法：幅 3.4 mm ，載置部長さ 4.3 mm) に代えて $3.2 \times 1.6 \times 1.2 \text{ mm}$ (リードフレームの寸法：幅 1.2 mm ，載置部長さ 1.2 mm) とした以外は、比較例7と同様にして固体電解コンデンサを作製した。作製した焼結体の擬似閉気孔率、全気孔率、及び固体電解コンデンサの容量出現率を、比較例7の値と共に表6に示す。

表6から、焼結体の大きさ (体積) が小さい場合は、擬似閉気孔率が11%を超えて容量出現率は比較的大きいが、焼結体が大きい場合は擬似閉気孔率が11%を超えると容量出現率が減少することがわかる。

【0063】

【表6】

	焼結体体積 mm^3	擬似閉気孔率 %	全気孔率 %	容量出現率 %
参考例1	0.7	13	57.0	90
比較例7(参考)	21.7	14	55.8	75

【0064】

実施例13：

$\text{CV} 13 \text{ 万} \mu \text{F} \cdot \text{V} / \text{g}$ のニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することによって窒

化量14000質量ppmの一部窒化したニオブ粉とした。このニオブ粉654±12mg及びアクリルバインダー（ポリヘキシルメタクリレート、アルドリッヂ社製）50mgを溶解した10質量%トルエン溶液とニオブリード線（0.33mmφ）とを使用して、大きさ9.6×2.1×9.6mmの成形体を作製した。リード線は、その一部が成形体の9.6×2.1mmの面に垂直方向に埋設され、残りが成形体から突き出ており、突き出たリード線部が素子陽極部となる。得られた成形体を、実施例7と同じ条件（1280℃、30分、10⁻³～10⁻⁴Pa）で焼結し、焼結体を得た。

これを10質量%フッ酸に15分間放置した後、5質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液中に陽極引出し線の一部を除いて浸漬し、対極をカーボン電極として0.5mA/個の電流密度でエッティング処理を行った。作製した焼結体の擬似閉気孔率は8%、全気孔率は55.5%であった。

この焼結体を0.1%磷酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、陰極のタンタル板電極との間に20Vを印加し、80℃で10時間化成してNb₂O₅からなる誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体のリード線を除いて、25%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1混合液に浸漬し40℃で1時間放置した後引き上げ水洗後乾燥することを79回繰り返して、誘電体酸化皮膜層上に二酸化鉛と酢酸鉛との混合物（二酸化鉛が97%）からなる半導体層を形成した。さらに半導体層上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し陰極部を形成し固体電解コンデンサ素子を作製した。

次いで固体電解コンデンサ素子のNbリード線と銀ペースト上に別途用意した2本の太さ1mmφ長さ10mmの錫メッキ銅線を前者は溶接で、後者は銀ペーストの固化で各々同一方向に接続して引き出しリード線とした後、エポキシ樹脂の粉体樹脂で封口して固体電解コンデンサを作製した。作製した固体電解コンデンサの容量出現率は、90%であった。

【0065】

比較例8：

実施例13で、焼結条件を実施例7と同一の条件（1280℃、30分、10⁻³～10⁻⁴Pa）に代えて比較例4と同一の条件（1310℃、30分、10⁻³

～ 10^{-4} Pa) で行い、さらにエッティング処理を行わなかった以外は実施例13と同様にして焼結体を作製し、次いで固体電解コンデンサを作製した。

作製した焼結体の擬似閉気孔率、全気孔率および固体電解コンデンサの容量出現率は、順に17%、54.7%、72%であった。

【0066】

実施例13と比較例8の結果を表7に示す。表7の結果から、エッティングの有無及び焼結温度により擬似閉気孔率が変化し、擬似閉気孔率が11%を超えると容量出現率が低下することがわかる。

【0067】

【表7】

	焼結条件 ℃ 分	エッティング の有無	擬似閉気孔率 %	全気孔率 %	容量出現率 %
実施例13	1280 30	有	8	55.5	90
比較例8	1310 30	無	17	54.7	72

【0068】

【発明の効果】

擬似閉気孔率が11%以下の土酸金属系の焼結体を用いる本発明によれば、容量出現率に優れた固体電解コンデンサを製作することができる。特に、CV値や容積の大きな焼結体についても擬似閉気孔率を11%以下とすることにより容量出現率に優れた固体電解コンデンサを製作することができる。

焼結体の擬似閉気孔率は、特に新たな工程を必要とせずに、成形体作製時にパインダー量、焼結条件、焼結体密度等を適宜選択することにより、あるいはエッティング条件を選択することにより容易に11%以下に調整することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のチップ状固体電解コンデンサの一例を示す斜視図。

【符号の説明】

1 リードフレーム

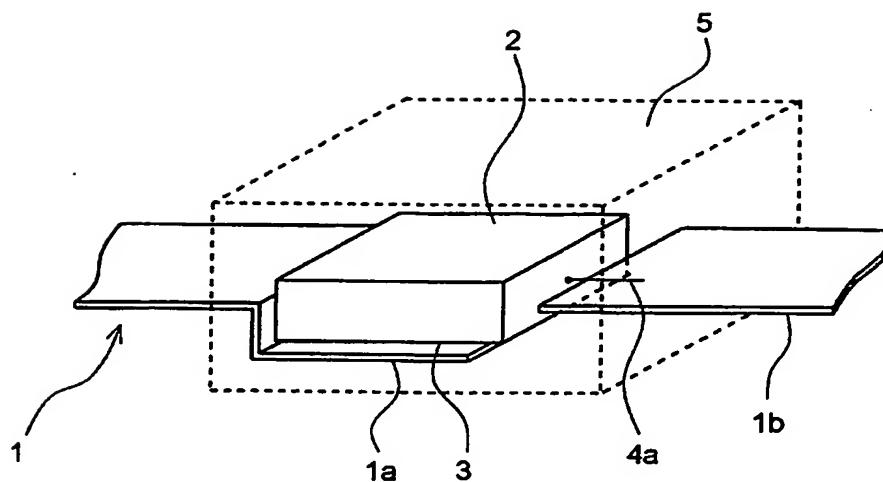
1 a リードフレームの一方の先端部

1 b リードフレームの他方の先端部

- 2 固体電解コンデンサ素子
- 3 陰極部
- 4 陽極体
- 4 a 陽極リード
- 5 外装部（チップ状封口樹脂）

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量出現率が良好な固体電解コンデンサを作製可能な焼結体電極及びその焼結体電極を使用した固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 土酸金属、土酸金属を主成分とする合金、土酸金属の導電性酸化物及びこれら2種以上の混合物から選ばれる少なくとも1種を含みアルキメデス法により求められる焼結体の常圧下で測定される体積値と真空下で測定される体積値との差を常圧下で測定される体積値で除した値（擬似閉気孔率）が11%以下であるコンデンサ用焼結体電極、その焼結体電極を用いた固体電解コンデンサ素子、その素子を用いた固体電解コンデンサ、及びその固体電解コンデンサの用途。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-109146
受付番号	50300615130
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 15 年 4 月 18 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口
第二ビル 7 階 大家特許事務所

小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

林 篤史

次頁無

特願2003-109146

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名 昭和電工株式会社